

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)



EP 1 176 227 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
30.01.2002 Patentblatt 2002/05

(51) Int.Cl.7: C23C 26/00, C23C 26/02,
C23C 4/12, C23C 4/18,
C23C 24/08, C23C 24/10

(21) Anmeldenummer: 01117327.5

(22) Anmeldetag: 18.07.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 26.07.2000 DE 10036264

(71) Anmelder: DaimlerChrysler AG
70567 Stuttgart (DE)

(72) Erfinder:

- Haug, Tilman, Dr.
89264 Weissenhorn (DE)

- Izquierdo, Patrick, Dr.
89077 Ulm (DE)
- Scheydecker, Michael
89278 Nersingen (DE)
- Storz, Oliver
89134 Blaustein (DE)
- Tschirge, Tanja
73033 Göppingen (DE)
- Weisskopf, Karl-Ludwig, Dr.
73635 Rudersberg (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung einer Oberflächenschicht

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Oberflächenschicht, die mit intermetallischen Phasen durchzogen ist, die sich dadurch auszeichnet, dass auf einem Trägerelement eine Schicht aus einem Metall und einer Keramik aufgebracht wird, dass durch

einen Energieeintrag während des Aufbringens der Schicht oder durch einen nachträglichen Energieeintrag eine Reaktion zwischen dem Metall und der Keramik der Schicht erfolgt und hierdurch unter Bildung von intermetallischen Phasen die Oberflächenschicht hergestellt wird.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Oberflächenschicht nach Patentanspruch 1.

[0002] Aus der DE 197 50 599 A1 ist ein Konstruktionselement bekannt, das eine Al₂O₃-haltige Oberflächenschicht umfasst, die von hochtemperaturbeständigen Aluminiden durchzogen ist. Zur Herstellung eines derartigen Konstruktionselementes wird ein gesinterter, poröser keramischer Körper in eine Druckgußform eingelegt und unter Druck mit Aluminium infiltriert. Während des Infiltrieren reagiert der keramische Körper mit dem Aluminium, wobei die genannten Aluminide gebildet werden. Das Konstruktionselement füllt in der Regel nur Teile des Bauteils aus, weshalb das Bauteil teilweise aus Aluminium und teilweise, insbesondere an den tribologisch belasteten Bauteilbereichen aus dem genannten Konstruktionselement besteht.

[0003] Zur Herstellung des Konstruktionselementes nach der DE 197 50 599 A1 muss in aufwendiger Weise ein keramischer Körper geformt, gesintert und bearbeitet werden, bevor er im Druckguß mit Aluminium infiltriert wird. Des Weiteren besteht ein diskreter Übergang zwischen dem Konstruktionselement und dem restlichen Bauteil, das als Trägerelement fungiert, was die Haftung zwischen den genannten Elementen negativ beeinflusst.

[0004] Der Erfindung liegt demnach die Aufgabe zu Grunde, eine gegenüber dem Stand der Technik kostengünstigere Oberflächenschicht bereitzustellen, die eine hohe Verschleißbeständigkeit aufweist.

[0005] Die Aufgabe wird durch eine Verfahren zur Herstellung einer Oberflächenschicht nach Patentanspruch 1 gelöst.

[0006] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nach Patentanspruch 1 wird eine pulverförmige Mischung aus einem Metall und einer durch dieses Metall chemisch reduzierbaren Keramik auf die Oberfläche eines Trägerelementes aufgebracht. Durch einen Energieeintrag wird eine chemische Redox-Reaktion angeregt, die nach folgendem Reaktionsschema abläuft:



[0007] (Ohne Berücksichtigung von Stöchiometriekoeffizienten.) Hierbei ist Me_K ein in der Keramik chemisch gebundenes Metall, X steht für ein Nichtmetall aus der Gruppe Sauerstoff (O), Kohlenstoff (C), Bor (B) und/oder Stickstoff (N). Die Bezeichnung Me_S steht für das Metall, das in der aufgebrachten Schicht in elementarer Form (oder als Legierung) enthalten ist. Nach Gleichung 1 reagiert das Metall Me_S mit der Keramik auf der Art, dass es sowohl eine intermetallische Verbindung mit dem Metall Me_K eingeht und gleichzeitig dessen Platz in der Keramik einnimmt, dieses demnach ersetzt und somit eine neue keramische Verbindung erzeugt wird.

Die so hergestellte Oberflächenschicht weist eine besonders hohe Verschleißfestigkeit auf.

- [0008] Als Metall Me_S ist Aluminium besonders zweckmäßig. Aluminium reduziert die meisten keramischen Verbindungen in der in Gleichung 1 angegebenen Form. Zudem bildet es hochtemperaturbeständige intermetallischen Verbindungen, die besonders verschleißfest sind (Anspruch 2).
- [0009] Die Keramik der Schicht besteht bevorzugt aus einer oxidischen Keramik. Oxidische Keramiken lassen sich insbesondere von Aluminium (Al) gut reduzieren, zudem sind viele oxidkeramische Rohstoffe besonders kostengünstig. Das Metall Me_K, das in der Keramik chemisch gebunden ist, ist bevorzugt ein Übergangsmetall oder das Halbmetall Silizium (Si), besonders bevorzugt finden Titan (Ti) oder Silizium Verwendung. Hierbei ist es möglich, dass die Keramik mehrere Metalle enthält. Demnach sind bevorzugte Keramiken u. a. das Titandioxid (TiO₂), das Siliziudioxid (SiO₂) oder Mischoxide wie Spinelle, Silikate oder Ilmenit (Anspruch 3).
- [0010] Die Beschichtung der Oberfläche des Trägerelementes kann durch die meisten gängigen Beschichtungsverfahren erfolgen. Hierzu gehören physikalische und chemische Abscheideverfahren, wie Sputtern, Sol-Gel-Prozesse, Galvanisieren oder eine CVD-Beschichtung. Besonders geeignet sind Schlickertechniken wie sie bei der Keramikherstellung üblich sind oder Lackiertechniken (z. B. Tauchlackieren oder Spritzen), womit eine besonders kostengünstige Schicht erzeugt werden kann. Des Weiteren sind Verfahren des thermischen Spritzens wie das Flammspritzen, das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, das Plasmaspritzen, das Lichtbogen-Drahtspritzen oder das kinetische Kaltgaskomprimieren zweckmäßige Beschichtungsverfahren. Die Verfahren des thermischen Spritzens gewährleisten eine besonders dichte Schicht und sind ebenfalls kostengünstig herstellbar (Anspruch 4).
- [0011] Ein Energieeintrag, der die Reaktion zwischen dem Trägerelement und der keramischen Schicht anregt, kann insbesondere bei den genannten thermischen Spritzverfahren in situ erfolgen. Dies geschieht, wenn die pulverförmige Mischung aus dem Metall Me_S und der Keramik beim Auftreffen auf das Trägermaterial eine, für einen Reaktionsstart ausreichende Temperatur aufweist. Bei anderen Beschichtungsverfahren wird eine zusätzliche Temperaturbehandlung eingeführt. Die Temperaturbehandlung kann selektiv erfolgen, das heißt, nur die mit der Schicht versehenen Bereiche des Trägerelements werden erwärmt. Dies ist besonders zweckmäßig, da so das Trägerelement keiner zusätzlichen Belastung z. B. durch Korrosion oder Gefügewandlung ausgesetzt wird. Für die selektive Beheizung eignen sich besonders kozentrierte Wärmestrahlung (z. B. durch hochenergetische Infrarotlampen), Laserbestrahlung oder Induktionsbeheizung (Anspruch 5).
- [0012] Es ist darauf zu achten, dass die Erweichungs temperatur oder die Zersetzungstemperatur des Trä-

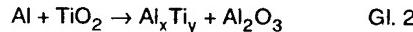
relementes über der Reaktionstemperatur liegt. Als Trägerelemente kommen daher insbesondere Metalle auf Eisen-Basis, aber auch Metall auf Aluminium-Basis und Nickel-Basis in Anwendung. Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich zudem auf anorganische, nichtmetallische Trägerelemente aus Keramik oder Glas anwenden. Besonders geeignet als Trägerelemente sind Bauteile, die im Antriebsstrang und Fahrwerk eines Kraftfahrzeuges eingesetzt werden und hohen tribologischen Belastungen ausgesetzt sind. Hierzu zählen u. a. Zylinderkurbelgehäuse, Zylinderköpfe, Kolben, Getriebegehäuse und Synchronringe.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren wird in den folgenden Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

[0014] Zylinderlaufbahnen eines Zylinderkurbelgehäuses aus der Legierung AlSi9Cu3 werden im Plasmalspritzverfahren mit einer Mischung aus Aluminium- und Titanoxid-Pulver beschichtet. Die Pulverpartikel weisen Durchmesser zwischen 10 µm und 50 µm auf. Die Partikel werden im Plasmagas (Argon/Wasserstoff) auf ca. 1800° C erhitzt, schmelzen dabei zumindest partiell auf und treffen im erweichten Zustand auf die Oberfläche der Zylinderlaufbahn. Die hieraus resultierende Schichtdicke beträgt ca. 200 µm.

[0015] Die durch das Plasma erhitzte Pulvermischung reagiert prinzipiell nach der in Gleichung 2 angegebenen Reaktion:



[0016] Die Gleichung ist ohne Stöchiometriekoeffizienten angegeben.

[0017] Die in Gleichung 1 angegebene Reaktion findet während des Aufheizen des Pulvers im Plasmagas statt. Es handelt sich hier um eine *in situ* Reaktion während des Aufbringen der Schicht.

Die während dieser Reaktion entstehenden intermetallischen Verbindungen Al_xTi_y können je nach Zusammensetzung der Pulvermischung und in Abhängigkeit der Spritzparameter unterschiedliche stöchiometrische Zusammensetzungen x und y haben. Durch die stöchiometrische Zusammensetzung der intermetallischen Verbindungen können die funktionellen Eigenschaften der Schicht beeinflusst werden. Ein hoher Anteil an Aluminium führt zu einer besseren Oxidationsbeständigkeit, ein hoher Anteil an Titan führt hingegen zu einer besseren Duktilität und zu einem höheren Schmelzpunkt der Schicht.

Beispiel 2

[0018] Eine Suspension aus einer pulvrigen Mischung aus Aluminium (Legierung AlSi12) und Titanoxid wird

mit Hilfe einer Spritzpistole, wie sie beim Lackieren eingesetzt wird, auf die Zylinderlaufbahn eines Zylinderkurbelgehäuses (Legierung Al-Si9Cu3) aufgebracht. Während eines Trocknungsprozesses verdampft das Lösungsmittel, die resultierende Schichtdicke beträgt ca. 250 µm.

[0019] In einem weiteren Verfahrensschritt erfolgt durch einen Infrarotheizstrahler ein Energieeintrag, der so eingestellt wird, dass in der Schicht eine Temperatur von ca. 560°C erzeugt wird. Diese Temperatur führt zu einer Reaktion analog der Gleichung 2. Ferner findet an der Grenzfläche zwischen der Schicht und dem Trägerelement ebenfalls eine Reaktion nach Gleichung 2 statt, woraus eine gute Haftung zwischen der Oberflächenschicht und dem Trägerelement resultiert.

[0020] Während des Energieeintrages kann die Temperatur in der Schicht durch die eingebrachte Energie menge geregelt werden. Durch die Reaktionstemperatur und die Heizdauer kann der Reaktionsablauf gesteuert werden. Es ist so z. B. möglich, die Reaktion vor der vollständigen Umsetzung zu stoppen. Es bleibt hierbei eine Restmenge an Aluminium in der Schicht, was sich positiv auf die Duktilität der Schicht auswirkt. Durch die Heizparameter kann somit gezielt auf die funktionellen Eigenschaften der Oberflächenschicht Einfluss genommen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Oberflächenschicht, die mit intermetallischen Phasen durchzogen ist,
dadurch gekennzeichnet, dass
 - auf einem Trägerelement eine Schicht aus einem Metall und einer Keramik aufgebracht wird,
 - durch einen Energieeintrag während des Aufbringens der Schicht oder durch einen nachträglichen Energieeintrag eine Reaktion zwischen dem Metall und der Keramik der Schicht erfolgt und
 - hierdurch unter Bildung von intermetallischen Phasen die Oberflächenschicht hergestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Metall der Schicht Aluminium oder eine Aluminiumlegierung ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Keramik der Schicht eine oxidische Keramik ist.
4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass

die Schicht durch ein thermisches Spritzverfahren oder durch eine Schlickertechnik oder durch eine Lackiertechnik aufgebracht wird.

5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Energieeintrag über eine Infrarotheizquelle und/oder einen Laser und/oder eine Induktionswärmequelle erfolgt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 11 7327

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|---|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrift Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
| X | WO 94 16859 A (UNIVERSITY OF CINCINNATI) 4. August 1994 (1994-08-04) * Seite 9, Zeile 22 – Seite 10, Zeile 18; Ansprüche 1,16,33-35 * | 1-5 | C23C26/00 C23C26/02 C23C4/12 C23C4/18 C23C24/08 C23C24/10 |
| X | US 4 933 241 A (J.BIRCH HOLT) 12. Juni 1990 (1990-06-12) * Spalte 4, Zeile 46 – Zeile 60 * * Spalte 6, Zeile 42 – Zeile 54 * * Spalte 9, Zeile 13 – Zeile 20; Anspruch 1 * | 1-5 | |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 197632 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M26, AN 1976-60353X XP002183333 & JP 50 036302 A (TOYOTA JIDOSHA KK), 5. April 1975 (1975-04-05) * Zusammenfassung * | 1-5 | |
| A | EP 0 497 119 A (THYSSEN EDELSTAHLWERKE) 5. August 1992 (1992-08-05) * Ansprüche 1,3; Beispiele 4,4,6 * | 1,2,4,5 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C23C |
| A | US 2 496 971 A (SOL B. WICSER) 7. Februar 1950 (1950-02-07) * Spalte 1, Zeile 17 – Zeile 21 * * Spalte 2, Zeile 36 – Zeile 45; Ansprüche 1,2; Beispiel VI * | 1-4 | |
| A | GB 2 001 947 A (CASTOLIN) 14. Februar 1979 (1979-02-14) * Seite 1, Zeile 1 – Zeile 23 * * Seite 2, Zeile 16 – Zeile 28; Ansprüche 1,6-9 * | 1-4 | |
| | | -/- | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | Abschlußdatum der Recherche 19. November 2001 | Prüfer Elsen, D | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument S : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | | |



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 11 7327

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | | | | | | | |
|---|--|------------------|---|---------------|-----------------------------|--------|----------|-------------------|----------|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betritt Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) | | | | | | |
| A | GB 2 264 719 A (THE WELDING INSTITUTE) 8. September 1993 (1993-09-08) * Seite 6, Zeile 33 – Seite 7, Zeile 27 * * Seite 9, Zeile 32 – Seite 10, Zeile 2; Ansprüche 1,12 * --- | 1-4 | | | | | | | |
| A | EP 0 451 093 A (ALUSUISSE-LONZA SERVICES) 9. Oktober 1991 (1991-10-09) * Spalte 1, Zeile 53 – Spalte 3, Zeile 51; Anspruch 1 * --- | 1,2,4 | | | | | | | |
| A | US 4 732 778 A (MINORU KAWASAKI) 22. März 1988 (1988-03-22) * Anspruch 1 * --- | 1,4,5 | | | | | | | |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 133 (C-418), 25. April 1987 (1987-04-25) & JP 61 270376 A (TOYOTA MOTOR CORP), 29. November 1986 (1986-11-29) * Zusammenfassung * --- | 1,2,4,5 | | | | | | | |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 05, 30. April 1998 (1998-04-30) & JP 10 001767 A (ARAKI TAKAO; NISHIDA MINORU), 6. Januar 1998 (1998-01-06) * Zusammenfassung * --- | 1,2,4,5 | | | | | | | |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 07, 29. September 2000 (2000-09-29) & JP 2000 119835 A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL; LASER OYO KOGAKU KENKYUSHO:KK), 25. April 2000 (2000-04-25) * Zusammenfassung * --- | 1,4,5 | | | | | | | |
| <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 33%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>19. November 2001</td> <td>Elsen, D</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>8 : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> | | | | Recherchenort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | DEN HAAG | 19. November 2001 | Elsen, D |
| Recherchenort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | | | | | | | |
| DEN HAAG | 19. November 2001 | Elsen, D | | | | | | | |

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 7327

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

19-11-2001

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9416859 | A | 04-08-1994 | WO | 9416859 A1 | 04-08-1994 |
| US 4933241 | A | 12-06-1990 | US | 4806384 A | 21-02-1989 |
| JP 50036302 | A | 05-04-1975 | JP | 962147 C | 20-07-1979 |
| | | | JP | 53041630 B | 06-11-1978 |
| EP 497119 | A | 05-08-1992 | DE | 4102495 A1 | 30-07-1992 |
| | | | EP | 0497119 A1 | 05-08-1992 |
| US 2496971 | A | 07-02-1950 | US | 2463342 A | 01-03-1949 |
| GB 2001947 | A | 14-02-1979 | CH | 622452 A5 | 15-04-1981 |
| | | | BE | 868963 A1 | 03-11-1978 |
| | | | DE | 2830376 A1 | 25-01-1979 |
| | | | FR | 2397253 A1 | 09-02-1979 |
| | | | JP | 1374526 C | 22-04-1987 |
| | | | JP | 54019459 A | 14-02-1979 |
| | | | JP | 61040723 B | 10-09-1986 |
| | | | SE | 7807726 A | 14-01-1979 |
| | | | SU | 1436861 A3 | 07-11-1988 |
| GB 2264719 | A | 08-09-1993 | KEINE | | |
| EP 451093 | A | 09-10-1991 | EP | 0451093 A1 | 09-10-1991 |
| US 4732778 | A | 22-03-1988 | JP | 1816648 C | 18-01-1994 |
| | | | JP | 5024967 B | 09-04-1993 |
| | | | JP | 62054588 A | 10-03-1987 |
| | | | AU | 582675 B2 | 06-04-1989 |
| | | | AU | 6205486 A | 05-03-1987 |
| | | | CA | 1281949 A1 | 26-03-1991 |
| | | | DE | 3666594 D1 | 30-11-1989 |
| | | | EP | 0221276 A1 | 13-05-1987 |
| JP 61270376 | A | 29-11-1986 | JP | 1800516 C | 12-11-1993 |
| | | | JP | 4080990 B | 21-12-1992 |
| JP 10001767 | A | 06-01-1998 | JP | 2830912 B2 | 02-12-1998 |
| JP 2000119835 | A | 25-04-2000 | KEINE | | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)